Zur Kenntnis

des

Aethylbenzylanilins.

Von der

Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde

eines

Doktors der Technischen Wissenschaften

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

EBERHARD BOSCH

aus Nürnberg.

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Dezember 1903.

Referent: Prof. Dr. Gustav Schultz.

Korreferent: Prof. Dr. Andreas Lipp.

NÜRNBERG.

Druck von Wilh. Tümmels Buch- und Kunstdruckerei.

1904.

Zur Kenntnis

des

Aethylbenzylanilins.

Von der

Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde

eines

Doktors der Technischen Wissenschaften

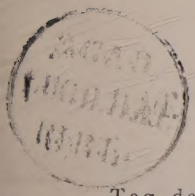
(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

EBERHARD BOSCH

aus Nürnberg.



Tag der mündlichen Prüfung: 21. Dezember 1903.

Referent: Prof. Dr. Gustav Schultz.

Korreferent: Prof. Dr. Andreas Lipp.

NÜRNBERG.

Druck von Wilh. Tümmels Buch- und Kunstdruckerei.

1904.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Mit Freuden nehme ich die Gelegenheit wahr, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. G. Schultz, auf dessen Veranlassung und unter dessen Leitung vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, für das mir stets gezeigte Wohlwollen geziemend zu danken.

Auch möchte ich nicht verfehlen, Herrn Privatdozenten Dr. G. Rohde für die liebenswürdige und meiner Arbeit so wertvolle Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Seit dem Jahre 1879 bringt die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. unter dem Namen Lichtgrün SF gelblich einen von Köhler erfundenen Farbstoff in den Handel, welcher nach den Untersuchungen von Paul Friedländer[1]) Äthylbenzylanilin zur Grundlage hat. Diese Base, welche nach P. Friedländer leicht aus Monoäthylanilin und Benzylchlorid zu erhalten ist, wurde seither und zwar gewöhnlich in Form ihrer Sulfosäuren häufig in der Farbstoffabrikation mit Erfolg angewendet. So wurde im Jahre 1883 von G. Schultz und E. Streng durch Kondensation von Äthylbenzylanilinmonosulfosäure mit Benzaldehyd und nachheriger Oxydation das Guineagrün B[2]), von Weinberg 1890 durch Kondensation von Formaldehyd mit eben dieser Sulfosäure und Oxydation des Kondensationsproduktes mit Chromsäure bei Gegenwart von Diäthylanilin das Formylviolett S 4 B[3]) erhalten. Einige weitere Farbstoffe dieser Art sind: Patent-

[1]) P. Friedländer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22. 558 [1] [89] vergl. auch Schultz-Julius Tab. [IV. Aufl.] No. 411.

[2]) D. R. P. 50782 vom 9. IV. 1889; vergl. auch Schultz-Julius Tab. [IV. Aufl.] No. 409.

[3]) D. R. P. 62339 vom 30. XII. 1890 (L. Casella) vergl. auch Schultz-Julius Tab. [IV. Aufl.] No. 440.

blau A[4]), Nachtgrün B[5]) und Erioglaucin A[6]). Ferner sei noch erwähnt, daß Äthylbenzylanilin auch zur Herstellung von Azofarbstoffen[7]) Verwendung fand und für das Thiocarmin R[8]), einen der Methylenblaugruppe angehörenden Farbstoff, als Ausgangsmaterial diente. Trotz dieser mannigfachen Verwendung des Äthylbenzylanilins in der Farbstofftechnik waren bisher nur verhältnismäßig wenig Derivate desselben bekannt.

Eine Anzahl Sulfosäuren des Benzyläthylanilins, welche die Sulfogruppe teils im Benzylrest, teils im Phenylrest enthalten, wurden von den Farbenfabriken vorm. Fried. Bayer & Co. in Elberfeld durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Äthylbenzylanilin dargestellt.[9])

Eine Monosulfosäure des Äthylbenzylanilins von unbekannter Konstitution erhielten Michaelis und Godchaux[10]) bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Äthylbenzylanilin.

Durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Äthylmetanilsäure bei Gegenwart von Ätznatron oder Bariumhydroxyd erhielten Gnehm und Scheuz Äthylbenzylanilinmetasulfosäure und durch Verschmelzen derselben mit Ätzkali Äthylbenzylmetaamidophenol.[11])

---

[4]) D. R. P. 46384 vom 18. VIII. 1888; u. a. vergl. auch Schultz-Julius Tab. [IV. Aufl.] No. 418.

[5]) Vergl. Schultz-Julius Tab. [IV. Aufl.] No. 413.

[6]) D. R. P. 89397 vom 25. II. 1896; vergl. auch Schultz-Julius Tab. [IV. Aufl.] No. 412.

[7]) Vergl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29** R. 719 [1896].

[8]) D. A. C. 3264; vergl. auch Schultz-Julius Tab. [IV. Aufl.] No. 591.

[9]) D. R. P. 69777 vom 14. XI. 91 Kl. 22. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**. R. 918 [1893].

[10]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**. 558 [1890].

[11]) Gnehm u. Scheuz, Journal f. pr. Chem. **63**. 421.

Eine Nitrierung des Äthylbenzylanilins haben Gnehm und Scheuz[12]) nach der von Groll[13]) für das Dimethylanilin verwendeten Methode vorgenommen und dabei angeblich das para Nitroäthylbenzylanilin von der Form:

erhalten. Ich werde an geeigneter Stelle noch darauf zurückkommen.

Durch Einwirkung von Nitrobenzylchlorid auf Monoäthylanilin stellten die Farbenfabriken vormals Bayer & Co. in Elberfeld[14]) ein Nitrobenzyläthylanilin und aus diesem das zugehörige Amidoderivat dar.

Mit diesen Substanzen war bisher die Reihe der bekannten Derivate des Äthylbenzylanilins erschöpft und es erschien daher wünschenswert, das Äthylbenzylanilin durch weitere Derivate zu charakterisieren.

Auf Anregung des Herrn Prof. Dr. G. Schultz habe ich mich dieser Aufgabe unterzogen und teile im folgenden die Ergebnisse meiner Untersuchungen mit.

In einem ersten Teil beschreibe ich das Äthylbenzylanilin selbst, sowie das Jodmethylat und die para Nitrosoverbindung desselben. Ein zweiter Teil befaßt sich mit der Darstellung und

[12]) Gnehm u. Scheuz, Journal f. pr. Chem. **63**. 426.

[13]) A. Groll, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**. 198 [1] [1886].

[14]) D. R. P. 56908 vom 24. II. 1889 Kl. 22 (erloschen); vergl. auch Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**. R. 684.

Charakterisierung der Mononitroderivate des Äthylbenzylanilins. In einem dritten Teil teile ich dann noch Versuche zur Reduktion der im Benzylkern nitrierten Mononitrokörper des Äthylbenzylanilins mit und charakterisiere die durch Reduktion der para Nitrosoverbindung erhaltene para Amidobase.

Experimenteller Teil.

I. Teil.

Äthylbenzylanilin.

Das zu den nachstehenden Versuchen verwendete Äthylbenzylanilin verdanke ich den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M., wofür ich denselben an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

Die Destillation im Vakuum ergab vollkommene Reinheit des gelieferten Produktes. Es wurde unter 22 mm Druck bei 185,5—186,5 ° C als ganz schwach gelblich gefärbtes Öl von starkem Lichtbrechungsvermögen erhalten. Bei gewöhnlichem Druck schwankt der Siedepunkt zwischen 275—298 ° C, herrührend von teilweiser Zersetzung. Das spezifische Gewicht beträgt bei 18,5 ° C 1,034.

Analyse:

0,1949 g Substanz gaben 0,6085 g CO_2 und 0,1452 g H_2O; 0,1698 g Substanz gaben 11,6 ccm N (gemessen bei 15,5 ° C und 718,5 mm Barometerstand).

$C_{15}H_{17}N$ berechnet: C 85,31, H 8,05, N 6,64 %;
gefunden: C 85,14, H 8,27, N 7,04 %.

Löslichkeitsverhältnisse:

In Alkohol löst sich das Äthylbenzylanilin in der $5^1/_2$fachen Menge. Mit den anderen gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln läßt es sich in jedem Verhältnis mischen.

Salze des Äthylbenzylanilins.

Mit Salzsäure und Schwefelsäure liefert Äthylbenzylanilin, wie schon P. Friedländer[15]) erwähnt, ölige Salze, ebenso wenig ließen sich mit Weinsäure und Oxalsäure kristallisierende Salze erhalten. Wegen des schwach basischen Charakters war es mir auch unmöglich, wohl charakterisierte Doppelsalze des Äthylbenzylanilins zu bekommen.

Das Pikrat wurde beim Versetzen der salzsauren Lösung der Base mit einer wässerigen Pikrinsäurelösung in Form einer gelben, zähen Masse erhalten. Löst man dieselbe in Chloroform, setzt Petroläther bis zur Trübung zu und filtriert, so scheidet sich aus dem Filtrate das Pikrat in kurzen, zwischen 116—117 ° C schmelzenden Säulen aus. Dasselbe ist wegen seines leichten Zerfalls, der sich namentlich beim Umkristallisieren des Pikrates aus Alkohol geltend macht, nie ganz rein zu bekommen, weshalb die Analysen nur annähernde Werte geben.

Analyse:

0,1522 g Substanz gaben 16,6 ccm N (gemessen bei 18 ° C und 710,5 mm Barometerstand).

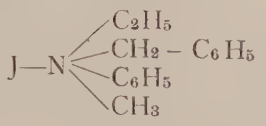
0,1331 g Substanz gaben 14,3 ccm N (gemessen bei 19,5 ° C und 722,5 mm Barometerstand).

$C_{21}H_{20}O_7N_4$ berechnet: N 12,7 %
gefunden: N 11,7 % I
11,7 % II.

---

[15]) P. Friedländer, Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft **22**. 558 [1] [89].

Jodmethylat des Äthylbenzylanilins.



Mischt man molekulare Mengen von Äthylbenzylanilin mit Jodmethyl, so scheidet sich nach einigen Tagen ein zähes, braunes Öl ab, welches erst nach wehrwöchentlichem Stehen zu kristallisieren beginnt. Die Krystalle, welche in einer zähen, braunen Masse eingebettet sind, lassen sich am besten in der Weise rein erhalten, daß man dieselben einige Stunden in einer Azetonatmosphäre, auf einen Tonteller aufgestrichen, stehen läßt. Der poröse Tonteller nimmt die braunen Schmieren auf und das Jodmethylat bleibt in Form rein weißer Prismen zurück. Aus Alkohol umkristallisiert, zeigen sie den Schmelzpunkt von 140,5 ° C unter Braunfärbung.

Analyse:

0,1802 g Substanz gaben 0,3578 g CO_2 und 0,0944 g H_2O.

0,357 g Substanz gaben 14,7 ccm N (gemessen bei 19,5 ° C und 719,5 mm Barometerstand).

0,2622 g Substanz gaben 0,1731 g AgJ.

$C_{16}H_{20}NJ$ berechnet: C 54,39, H 5,66, N 3,97, J 35,97 %
gefunden: C 54,15, H 5,82, N 4,13, J 35,7 %.

Para Nitrosoäthylbenzylanilin.

Die Darstellung des para Nitrosoäthylbenzylanilins ist derjenigen des para Nitrosodimethylanilins analog.

Sie wurde bewerkstelligt, indem 100 g Äthylbenzylanilin in 350 g Salzsäure von 20 % HClgehalt gelöst und diese auf —3 ° C abgekühlte Lösung mit einer konzentrierten, wässerigen Auflösung von 40 g Natriumnitrit versetzt wurde. Das sich abscheidende, rotbraune, ölige, salzsaure Salz des para Nitrosoäthylbenzylanilins wurde nicht isoliert, sondern das ganze Reaktionsgemisch mit Natriumkarbonatlösung übersättigt und das abgeschiedene para Nitrosoprodukt mit Äther aufgenommen. Der zweite ätherische Auszug zeigte im Gegensatz zum ersten grüngefärbten eine dunkelblutrote Farbe. Das färbende Prinzip konnte nur in Form schwarzer Schmieren erhalten werden.

Die mit Chlorkalzium getrocknete, grüne, ätherische Lösung hinterließ beim Verdunsten des Äthers das para Nitrosoäthylbenzylanilin in Form stahlblauer Kristalle. Die Ausbeute betrug in günstigen Fällen zirka 80 g, d. s. etwa 70 % der Theorie. Hiezu ist noch zu bemerken, daß die Temperatur beim Eintragen der Natriumnitritlösung 0 ° C nicht übersteigen darf, da sonst die Ausbeute an para Nitrosoäthylbenzylanilin sehr verschlechtert wird. Es tritt nämlich bei Steigerung der Temperatur eine Abspaltung von Benzaldehyd ein, welche wahrscheinlich auf die oxydative Wirkung von lokal überschüssiger, salpetriger Säure zurückzuführen ist. Diese Abspaltung geht so leicht vor sich, daß selbst bei vorsichtigster Nitrosierung der Geruch nach Benzaldehyd zu bemerken ist.

Da bei Verarbeitung größerer Mengen Äthylbenzylanilin auf die para Nitrosoverbindung das Operieren bei niederer Temperatur etwas unbequem ist, so versuchte ich dasselbe durch Arbeiten in alkoholischer Lösung zu umgehen. Ich verfuhr zu diesem Zwecke in der Weise, daß ich das zu nitrosierende Äthylbenzylanilin in der drei- bis vierfachen Menge Alkohol löste, die berechnete Menge rauchende Salzsäure hinzufügte

und erkalten ließ. Setzt man nun dieser farblosen Lösung unter Umrühren die berechnete Menge Natriumnitrit, in möglichst wenig Wasser gelöst, hinzu, so hat sich dieselbe nach einigen Stunden dunkelgrün gefärbt, und die Reaktion ist als beendet anzusehen. Man gießt hierauf das Ganze in Sodalösung und verfährt wie oben.

Analyse:

0,1679 g Substanz gaben 0,4604 g CO_2 und 0,1042 g H_2O; 0,1501 g Substanz gaben 14,6 ccm N (gemessen bei 20 ° C und 728 mm Barometerstand).

$C_{15}H_{16}ON_2$ berechnet: C 75,0, H 6,66, N 11,66 %;
gefunden: C 74,8, H 6,89, N 12,00 %.

Eigenschaften:

Das para Nitrosoäthylbenzylanilin bildet stahlblaue, plattenförmige, bei 61—62 ° C schmelzende Kristalle, deren Pulver rein grüne Farbe zeigt. In seinen Reaktionen ist es dem para Nitrosodimethylanilin vollkommen analog. So vermag es z. B. wie dieses sich mit β-Naphtol unter Bildung eines Oxazinfarbstoffes zu kondensieren, welcher aber gegenüber dem rotstichigen Meldolablau[16]) rein blaue Farbe zeigt. Zu Farbstoffen der gleichen Klasse führen auch Kondensationen mit Phenol und Pyrrogallussäure. Unterwirft man das para Nitrosoäthylbenzylanilin nach Art des para Nitrosodimethylanilins der Thiazinbildung, so liefert dasselbe, wie schon erwähnt, das dem Methylenblau entsprechende Thiocarmin R.

Kocht man das para Nitrosoäthylbenzylanilin mit starker Salzsäure, so findet Abspaltung von Benzaldehyd statt. In diesem Falle ist dieselbe vielleicht in der Weise zu erklären, daß unter dem Einflusse der Salz-

[16]) Vergl. Schultz-Julius Tab. [IV. Aufl.] No. 577.

säure salpetrige Säure durch Hydrolyse abgespalten wird, die dann die Spaltung in der oben erwähnten Weise bewirkt.

Salzsaures Salz des para Nitrosoäthylbenzylanilins.

Man erhält dasselbe in Form eines gelbbraunen Niederschlags beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine benzolische Lösung der para Nitroso-Verbindung. Der Niederschlag wird rasch abgenutscht, mit etwas Benzol nachgewaschen und sofort zum vollständigen Trocknen in den Vakuumexikator gebracht. Diese Operationen müssen rasch ausgeführt werden, da sonst die dem Niederschlag noch beigemengte Salzsäure Wasser anzieht und dieses verschmierend auf das salzsaure Salz einwirkt. Aus Alkohol, worin es leicht löslich ist, kann es unter Zusatz von Äther bis zur Trübung umkristallisiert werden und man erhält es dann in Form gelber Blättchen, welche bei 116 ° C unter Zersetzung schmelzen. Das salzsaure para Nitrosoäthylbenzylanilin zeigt so wenig basischen Charakter, daß es schon durch Wasser in Salzsäure und para Nitrosobase gespalten wird. Bei der Analyse ergaben 0,1601 g Substanz 0,0816 g AgCl.

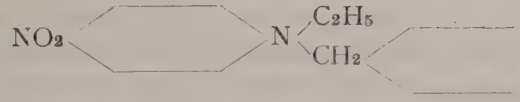
$C_{15}H_{16}ON_2$.HCl berechnet: 12,74 % Cl;
gefunden: 12,48 % Cl.

II. Teil.

Nitroderivate des Äthylbenzylanilins.

A. Im Benzylkern nitrierte Äthylbenzylaniline.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt worden ist, wurde das Äthylbenzylanilin zum ersten Male von Gnehm und Scheuz[17]) nitriert. Diese beiden Forscher verfuhren dabei nach der von Groll[18]) für das Dimethylanilin angewendeten Methode, indem sie 50 g Äthylbenzylanilin unter Kühlung in 1 kg Schwefelsäure von 66 ° Bé lösten und hiezu eine ebenfalls auf 0 ° C abgekühlte Mischung von 23 g Salpetersäure von 65 % HNO_3gehalt (d. i. 1 Molekül) und 150 g konzentrierter Schwefelsäure langsam zufließen ließen, so daß die Temperatur + 5 ° C nicht überstieg. Nach sechs- bis achtstündigem Stehen wurde die gelbbraun gefärbte Lösung in zwei Liter Eiswasser gegossen und mit Soda neutralisiert, wobei sich ein rotbrauner Körper abschied, den Gnehm und Scheuz[19]) durch Umkristallisieren aus Äther reinigten und als para Nitroäthylbenzylanilin:

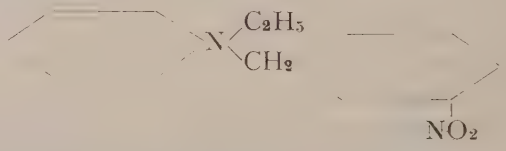


ansprachen.

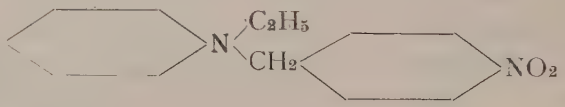
[17]) Gnehm und Scheuz, Journ. f. prakt. Chem. **63**. 426.
[18]) A. Groll, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**. 198 [1] [1886].
[19]) Gnehm und Scheuz, Journ. f. prakt. Chem. **63**. 426.

Als Beweis für diese Annahme führen sie an, daß die Amidobase, bezw. Hydroxylbase, die dem obigen Nitrokörper entspricht, der Rhodaminreaktion unfähig ist. Als weiteres Argument erwähnen sie die Bildung eines dem Methylenblau analog konstituierten Farbstoffes.

Nach meinen Untersuchungen entstehen beim Nitrieren des Äthylbenzylanilins nach der Grollschen Methode zwei Mononitrokörper, welche beide die Nitrogruppe im Benzylrest enthalten. Das Hauptprodukt ist das hell rotbraun gefärbte meta Nitrobenzyläthylanilin von der Konstitution:



Als leicht übersehbares Nebenprodukt konnte ich in geringen Mengen das para Nitrobenzyläthylanilin von der Form:



isolieren.

Die aus diesen beiden Nitrokörpern erhaltenen Amidobasen, bezw. die zugehörigen Phenole, vermögen natürlich weder die Methylenblaureaktion noch die Rhodaminreaktion zu geben. Daß trotzdem Gnehm und Scheuz die Methylenblaureaktion erhielten, kann wohl nur dadurch erklärt werden, daß die beiden Forscher ein mit para Nitrodiäthylanilin verunreinigtes meta Nitrobenzyläthylanilin in Händen hatten. Die Entstehung von para Nitroäthylbenzylanilin ist nach der Nitrierungsmethode von Groll, wie ich mich des öfteren über

zeugt habe, vollständig ausgeschlossen. Selbst wenn die Temperatur beim Nitrieren bis 60 ° C gesteigert wird, läßt sich mit Hilfe der Methylenblaureaktion kein para Nitroäthylbenzylanilin nachweisen.

Nitrierung des Äthylbenzylanilins.

Äthylbenzylanilin liefert nach der von Groll[20]) für das Dimethylanilin angewendeten Methode, wie bereits oben angegeben, zwei Nitroprodukte, von denen das eine in hell rotbraunen Prismen vom Schmelzpunkt 69 ° C, das andere in gelben Rhomben vom Schmelzpunkt 67 ° C kristallisiert.

Die Ausführung der Nitrierung geschah in folgender Weise:

In 1 kg mittelst Kältemischung gekühlte, konzentrierte Schwefelsäure wurden allmählich 50 g Äthylbenzylanilin unter Umrühren eingetragen. Zur klaren Lösung läßt man nun ein vorher gekühltes Gemisch von 25 g Salpetersäure von 38 ° Bé und 100 g konzentrierte Schwefelsäure tropfenweise zufließen, wobei Sorge zu tragen ist, daß die Temperatur + 5 ° C nicht übersteigt. Nach dem Stehen über Nacht gibt man das Reaktionsgemisch unter Umrühren in 2,5 Liter Eiswasser, wobei eine ganz schwache, gelbe Trübung eintritt. Durch Zusatz von gepulverter Kristallsoda zur sauren Lösung scheidet sich auf der Oberfläche ein anfangs öliger, rotbrauner Körper ab, der aber nach einiger Zeit erstarrt. Der Kristallkuchen kann leicht vom abgeschiedenen Glaubersalz abgenommen werden. Zur Reinigung löst man ihn in Benzol oder Chloroform, versetzt diese Lösung mit Petroläther bis zur Trübung, filtriert die auf diese Weise abgeschiedenen Schmieren ab und läßt das Filtrat an einem ruhigen Ort stehen. Nach

[20]) A. Groll, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19. 198 [1] [1886].

verhältnismäßig kurzer Zeit haben sich spießige, hellbraune Kristalle abgeschieden, die durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol in Form hell rotbrauner Prismen rein erhalten werden.

Aus den benzolischen Mutterlaugen kann durch weiteren Zusatz von Petroläther ein Gemenge, bestehend aus obigen rotbraunen Prismen und gelben Rhomben, erhalten werden. Durch Auslesen der gelben Kristalle und Umkristallisieren derselben aus Alkohol erhält man dieses zweite Nitrobenzyläthylanilin rein. Dasselbe tritt nur in ganz untergeordneter Menge auf.

Untersuchung des als Hauptprodukt erhaltenen Nitrokörpers.

Das bei dieser Nitrierungsmethode aus Äthylbenzylanilin als Hauptprodukt entstehende Nitrobenzyläthylanilin zeigt den Schmelzpunkt von 69 ° C unter vorhergehendem Erweichen. Es löst sich sehr leicht in Chloroform und Benzol, weniger leicht in Alkohol und Äther und ist vollkommen unlöslich in Ligroin und Petroläther. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen beweisen, daß es ein Mononitroderivat ist.

Analyse:

0,2988 g Substanz gaben 0,753 g CO_2 und 0,1748 g H_2O; 0,154 g Substanz gaben 0,3953 g CO_2 und 0,098 g H_2O; 0,1779 g Substanz gaben 18 ccm N (gemessen bei 17 ° C und 712 mm Barometerstand).

$C_{15}H_{16}N_2O_2$ berechnet: C 70,31, H 6,25, N 10,94 %
gefunden: C 70,00, H 6,49, N 11,21 %.

Salzsaures Salz:

Mit verdünnter Salzsäure zusammengerieben, liefert obiges Mononitrobenzyläthylanilin ein schneeweißes, aus Chloroform in Prismen kristallisierendes Hydro-

chlorid vom Schmelzpunkt 186 ° C. Mit Wasser findet unter Gelbfärbung vollkommene Dissoziation statt.

Analyse:

0,1322 g Substanz gaben 0,0668 g AgCl.

$C_{15}H_{16}O_2N_2.HCl$ berechnet: Cl 12,14 %

gefunden: Cl 12,50 %.*)

Das Pikrat, erhalten durch Versetzen der salzsauren Lösung des Mononitrobenzyläthylanilins mit wässeriger Pikrinsäurelösung, kristallisiert aus Chloroform unter Zusatz von Ligroin in Säulen, welche zu Bündeln vereinigt sind, und schmilzt bei 131 ° C.

Analyse:

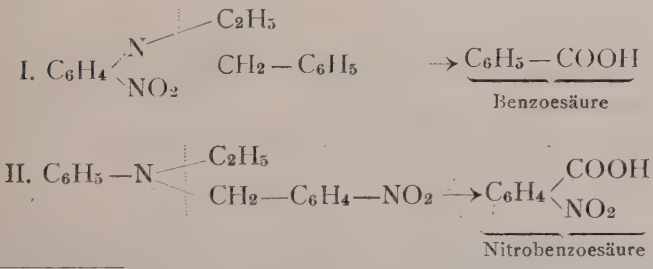
0,1238 g Substanz gaben 17 ccm N (gemessen bei 20 ° C und 720 mm Barometerstand).

$C_{15}H_{16}O_2N_2 . C_6H_3O_7N_3$ berechnet: N 14,43 %

gefunden: N 14,73 %.

Konstitutionsvermittlung des bei 69 ° C schmelzenden Mononitrobenzyläthylanilins.

Aufschluß über die Konstitution dieses Mononitrobenzyläthylanilins konnte zunächst die oxydative Spaltung desselben geben. Den Verlauf derselben deutet folgendes Schema an:



*) Das Hydrochlorid ist nie ganz frei von überschüssiger Salzsäure zu bekommen, da es wegen des leichten Zerfalls weder mit Wasser oder Alkohol gewaschen noch über Ätzkalk getrocknet werden darf. Daher die zu hohen Werte.

Enthält also das untersuchte Nitroderivat die Nitrogruppe im Phenylrest, so müßte sich aus dem Oxydationsgemisch Benzoesäure isolieren lassen. In diesem Falle ist es nicht möglich, auch die Stellung der Nitrogruppe zum Amidostickstoff festzustellen. Enthält das Nitroprodukt die Nitrogruppe im Benzylrest, so würde als charakteristisches Endprodukt eine Nitrobenzoesäure entstehen. Hier ist die Stellung der Nitrogruppe in jeder Beziehung genau bestimmt.

Die Ausführung der Oxydation wurde in folgender Weise vorgenommen:

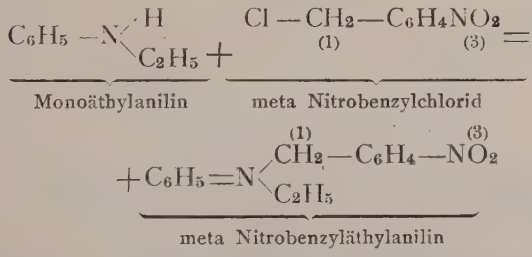
15 g Mononitrobenzyläthylanilin wurden in überschüssigem Eisessig gelöst und zu dieser am Rückflußkühler zum Sieden erhitzten Lösung in kleinen Portionen eine Lösung von überschüssiger Chromsäure (15 g) in Eisessig gegeben. Die Reaktion war eine sehr stürmische. Nach dem Erkalten wurde die überschüssige Essigsäure im Vakuum so weit als möglich abdestilliert, der Rückstand mehrmals mit Wasser ausgekocht und der wässerige Auszug zur Abscheidung des Chroms mit Natronlauge gekocht und heiß filtriert. Das Filtrat schied nach dem Einengen beim Versetzen mit verdünnter Salzsäure einen amorphen, voluminösen, weißen Niederschlag ab, welcher abgenutscht und mit gepulvertem, überschüssigem Bariumkarbonat gekocht wurde. Das salzsaure Filtrat des amorphen Niederschlags wurde ausgeäthert, der Äther abdestilliert und noch vorhandene Essigsäure durch Erhitzen im Vakuum vertrieben. Der Rückstand wurde wie oben mit Bariumkarbonat gekocht.

Die vom überschüssigen Bariumkarbonat abfiltrierten und vereinigten wässerigen Lösungen schieden nach dem Erkalten eine warzenförmige Kristallisation ab, mit ausgesprochenem Geruch nach Buttersäure. Durch öfteres Umkristallisieren wurde dieses Produkt gereinigt und darauf die wässerige Lösung desselben

mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Hierbei fiel schwefelsaures Baryum aus, während gleichzeitig eine Säure freigemacht wurde, welche durch wiederholtes Umkristallisieren aus heißem Wasser in Form von Nadeln mit dem konstanten Schmelzpunkt 141—142 ° C erhalten werden konnte und sich als stickstoffhaltig erwies. Diese Tatsachen lassen wohl keinen Zweifel, daß in der erhaltenen Säure meta Nitrobenzoesäure vorlag und führen somit zu dem Schluß, daß das Nitrobenzyläthylanilin, welches der Oxydation unterworfen wurde, die Konstitution eines im Benzylkern in der Metastellung nitrierten Produktes besitzt. Da aber die Ausbeute an meta Nitrobenzoesäure nur ½ g statt 9 g der Theorie betrug, so hielt ich es für wünschenswert, noch weitere Beweise für die Konstitution des bei 69 ° C schmelzenden Nitroäthylbenzylanilins zu erbringen und schritt nun zu dessen Darstellung durch die Synthese.

Kondensation von Monoäthylanilin mit meta Nitrobenzylchlorid.

Der hierbei zu erwartende Prozeß wird durch folgendes Schema ausgedrückt:

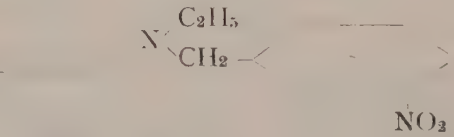


Das erforderliche meta Nitrobenzylchlorid stellte ich nach der von Gabriel und Borgmann[21]) an-

[21]) Gabriel und Borgmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. B 16. 2064 [1883].

gegebenen Methode aus meta Nitrobenzylalkohol und Phosphorpentachlorid her.

1 Molekül (d. s. 3,5 g) meta Nitrobenzylchlorid wurde mit 2 Molekülen (d. s. 5 g) Monoäthylanilin im Paraffinbade auf zirka 130 ° C erhitzt, bis der Kolbeninhalt nach etwa einer halben Stunde anfing, kristallinisch zu erstarren. Nach dem Erkalten übersättigte ich mit Natronlauge und entfernte das überschüssige Monoäthylanilin durch Destillation im Wasserdampfstrom. Der Rückstand, ein dunkelbraunes Öl, wurde in Chloroform aufgenommen und nach dem Trocknen dieser Lösung mit Chlorkalcium bis zur Trübung Petroläther zugesetzt und filtriert. Aus dem Filtrate schieden sich nach einigem Stehen rotbraune Prismen aus, die, aus Alkohol umkristallisiert, nach Farbe, Kristallform und Schmelzpunkt mit dem aus Äthylbenzylanilin durch direktes Nitrieren erhaltenen Mononitroprodukt übereinstimmten. Daraus geht also mit voller Sicherheit hervor, daß die nach der Nitrierungsmethode von A. Groll aus Äthylbenzylanilin als Hauptprodukt erhaltene Nitroverbindung meta Nitrobenzyläthylanilin ist und folgende Konstitution besitzt:



Untersuchung des als Nebenprodukt gebildeten gelben Nitrokörpers.

Wie bereits erwähnt, entsteht bei der direkten Nitrierung des Äthylbenzylanilins neben dem hell rotbraun gefärbten meta Nitrobenzyläthylanilin in geringer Menge auch ein gelbes, in Rhomben kristallisierendes Nitroderivat des Äthylbenzylanilins. Der Schmelzpunkt

desselben liegt bei 67 ° C. Die geringe Ausbeute erlaubte keine oxydative Spaltung zum Zwecke der Aufklärung der Konstitution. Ich schlug deshalb den synthetischen Weg ein.

Es ergab sich hierbei, daß obiges Nitroprodukt in jeder Beziehung übereinstimmt mit dem aus Monoäthylanilin und para Nitrobenzylchlorid erhaltenen para Nitrobenzyläthylanilin. Es besitzt demnach folgende Konstitution:

Die Kondensation wurde in gleicher Weise ausgeführt wie beim meta Nitrokörper. Nach Entfernung des überschüssigen Monoäthylanilins im Wasserdampfstrom hinterblieb ein gelbbraunes Öl, welches beim Erkalten kristallinisch erstarrte. Aus Alkohol einige Male umkristallisiert, zeigte es den Schmelzpunkt 67 ° C unter vorausgehendem Erweichen.

Analyse:

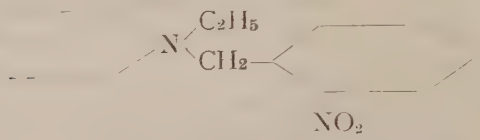
0,1785 g Substanz gaben 0,4587 g CO_2 und 0,1033 g H_2O; 0,2177 g Substanz gaben 22,3 ccm N (gemessen bei 19 ° C und 723 mm Barometerstand). $C_{15}H_{16}O_2N_2$ berechnet: C 70,31, H 6,25, N 10,94 %
gefunden: C 70,1, H 6,43, N 11,19 %.

Löslichkeitsverhältnisse:

Dieselben sind ungefähr die gleichen wie beim meta Nitrobenzyläthylanilin. Auch liefert es, wie dieses, beim Zusammenreiben mit verdünnter Salzsäure ein weißes, salzsaures Salz, welches ebenso labil ist wie das entsprechende Salz der meta Nitroverbindung.

Das letzte mögliche Glied der im Benzylkern einfach nitrierten Äthylbenzylaniline ist das

ortho Nitrobenzyläthylanilin.



Dasselbe wurde auf analoge Weise wie die vorigen Nitroverbindungen durch Kondensation von Monoäthylanilin mit ortho Nitrobenzylchlorid erhalten. Zur weiteren Reinigung des Produktes wurde das überschüssige Monoäthylanilin durch Destillation im Wasserdampfstrom entfernt und der braunrote, ölige Rückstand in Äther aufgenommen. Nach dem Filtrieren der ätherischen Lösung wurde derselben durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure die Nitrobase wieder entzogen und durch Eingießen der filtrierten salzsauren Lösung in Wasser zur Abscheidung gebracht. Das in Form eines hellbraunen Öles ausgefallene ortho Nitrobenzyläthylanilin wurde mit Äther aufgenommen, die filtrierte Lösung mit Chlorkalzium getrocknet und der Äther sodann abdestilliert. Beim Stehen des öligen Rückstandes im Vakuum erstarrte derselbe zu hellbraun gefärbten, plattigen Kristallen, die zur weiteren Reinigung noch mehrmals aus Alkohol umkristallisiert wurden.

Analyse:

0,1825 g Substanz gaben 0,4693 g CO_2 und 0,1067 g H_2O; 0,249 g Substanz gaben 25,2 ccm N (gemessen bei 18 ° C und 721,5 mm Barometerstand).

$C_{15}H_{16}O_2N_2$ berechnet: C 70,31, H 6,25, N 10,94 %
gefunden: C 70,13, H 6,5, N 11,1 %.

Eigenschaften:

Das ortho Nitrobenzyläthylanilin stellt hellbraune, rhombenförmige Kristalle dar, welche bei 66 ° C unter vorausgehendem Erweichen schmelzen. Die

Löslichkeitsverhältnisse

sind ungefähr die gleichen wie bei dem meta und para Nitrobenzyläthylanilin. Auch gegen Säuren verhält es sich analog.

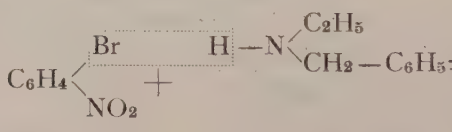
Das Hydrochlorid fällt beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische Lösung der ortho Nitrobase als weiße, zähe Masse aus, welche nach dem Trocknen über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuumexikator fest wird. Der Schmelzpunkt liegt bei zirka 158 ° C. Mit Wasser findet sofortige Spaltung statt.

Auch das Chlorplatinat, welches durch Versetzen der salzsauren Lösung des ortho Nitrobenzyläthylanilins als orangefarbener Niederschlag erhalten wird und bei 116—117 ° C unter Zersetzung schmilzt, zerfällt beim Zusammenbringen mit Wasser oder Alkohol in seine Komponenten.

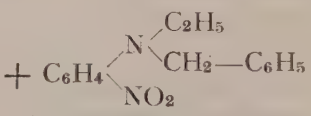
B. Im Anilinrest nitrierte Äthylbenzylaniline.

Da ich bei der direkten Nitrierung nach Groll nur im Benzylrest nitrierte Derivate des Äthylbenzylanilins erhielt, so versuchte ich, zu den im Phenylrest nitrierten Abkömmlingen dieses Körpers auf nachfolgend angeführten Wegen zu gelangen.

1. Ausgehend von Halogennitrobenzol, z. B. Bromnitrobenzol, durch Ersatz des Broms durch den Äthylbenzylanilinrest unter Voraussetzung des folgenden Reaktionsschemas:

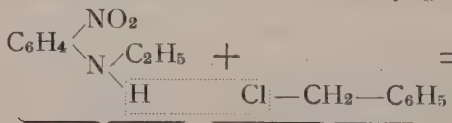


Nitrobrombenzol — Äthylbenzylamin

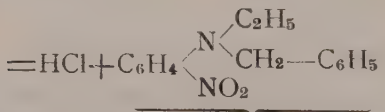


Mononitroäthylbenzylanilin.

2. Durch Substitution des Aminowasserstoffs im Nitroäthylanilin durch die Benzylgruppe:

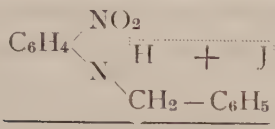


Mononitroäthylanilin — Benzylchlorid

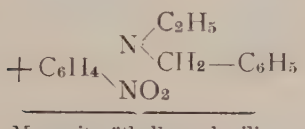


Mononitroäthylbenzylanilin

3. Durch Ersatz des Aminowasserstoffs im Mononitrobenzylanilin durch die Äthylgruppe:



Mononitrobenzylanilin



Mononitroäthylbenzylanilin

I. Versuche, das Brom im Bromnitrobenzol durch die Äthylbenzylamingruppe zu ersetzen.

Schöpf[22]) hat in einer im Jahre 1889 erschienenen Abhandlung darauf hingewiesen, daß beim Eintritt saurer Gruppen in Halogenbenzol das Halogen die Fähigkeit erlangt, in gewissen Fällen gegen die Aminogruppe ausgetauscht zu werden, und zwar erfolgt der Austausch um so leichter, je mehr azidifizierende Gruppen, z. B. Nitrogruppen oder Karboxylgruppen, in dem Halogenbenzol vorhanden sind. Die Reaktionsfähigkeit des Halogenatoms wird jedoch nicht allein durch die Anzahl der saueren Gruppen, sondern auch durch die Stellung derselben gegenüber dem Halogenatom wesentlich beeinflußt. Sind mehrere Nitrogruppen in das Halogenbenzol eingetreten, so erfolgt nach Schöpf Austausch des Halogenatoms nur dann, wenn diese sich in Ortho- oder Para-Stellung zu letzterem befinden, während Nitrogruppen in Meta-Stellung auf die Beweglichkeit des Halogenatoms keinen Einfluß ausüben.

[22]) Schöpf, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22. 903 [1] u. 3281 [2].

Bei Gegenwart von nur einer Nitrogruppe neben dem Halogenatom erfolgt die Substitution des letzteren gegen die Aminogruppe nur dann, wenn sich die Nitrogruppe in Ortho-Stellung zum Halogenatom befindet.

In erweiterter Form werden die Gesetzmäßigkeiten, welche beim Austausch von Halogen in aromatischen Halogennitroderivaten und ähnlichen Verbindungen gegen andere Gruppen herrschen, von P. Julius[23]) gebracht.

Auf Grund eines umfangreichen experimentellen Materials stellt derselbe folgende Sätze auf:

»1. Alle jene Halogenderivate des Benzols, welche mindestens eine Nitrogruppe in Para- oder Ortho-Stellung zum Halogenatom enthalten, gestatten dasselbe gegen andere Substituenten einzutauschen; diejenigen Derivate, welche die Nitrogruppe orthoständig zum Halogenatom enthalten, sind im allgemeinen reaktionsfähiger als die analogen para Derivate.

2. Die Reaktionsfähigkeit der Nitrochlorderivate wächst mit dem Eintritt saurer Gruppen in der Art, daß eine weitere Nitrogruppe in der Regel stärker wirkt als eine Sulfo- oder Karboxylgruppe, und diese wieder stärker beeinflussend wirken als ein Aldehyd oder Ketonrest. Am schwächsten wirken von negativen Substituenten Halogene, die zu einem vorhandenen Halogenatom und einer Nitrogruppe hinzutreten.«

An der gleichen Stelle ist auch erwähnt, daß der Austausch des Halogens am leichtesten durch die Hydroxylgruppe erfolgt und erst an zweiter Stelle Anilin und dessen Derivate in Betracht kommen.

---

[23]) P. Julius, Chem. Zeitung 1901. 182.

Einen Beitrag[24]) für die Richtigkeit der von Schöpf und später von P. Julius weiter ausgeführten Regeln bilden nun auch die Ergebnisse meiner Versuche, die im Phenylrest nitrierten drei isomeren Nitroäthylbenzylaniline zu erhalten, indem ich im ortho, meta und para Bromnitrobenzol Brom durch die Äthylamingruppe ersetzte.

Wie es die Regeln von Schöpf bezw. Julius voraussehen ließen, erhielt ich hierbei ein positives Resultat nur bei der Einwirkung von Äthylbenzylamin auf ortho Bromnitrobenzol. Bei Anwendung von meta und para Bromnitrobenzol wurde dagegen die ganze Menge desselben unverändert zurückgewonnen.

Kondensation von ortho Nitrobrombenzol mit Äthylbenzylamin.

Das zu dieser Reaktion erforderliche Äthylbenzylamin stellte ich mir nach der von Zaunschirm[25]) angegebenen Methode durch Reduktion von Benzylidenäthylamin mit Natriumamalgam her. Die Kondensation führte ich in der Weise aus, daß ich 6,8 g (d. s. 2 Moleküle) Äthylbenzylamin mit 5 g (d. i. 1 Molekül) ortho Nitrobrombenzol und Alkohol im Rohre einschloß und 5 Stunden lang auf 150 ° C erhitzte. Nach dem Erkalten wurde durch Zugabe von Natronlauge alkalisch gemacht und im Wasserdampfstrom das überschüssige Äthylbenzylamin übergetrieben. Das als Rückstand bleibende rotbraune Öl wurde ausgeäthert, nach dem Filtrieren dem Äther zur weiteren Reinigung die Nitrobase durch verdünnte Salzsäure wieder entzogen und diese durch Eingießen der salzsaueren Lösung in viel Wasser als hellbraunes

[24]) Vgl. i. d. Bezhg. auch Gnehm & Rübel, J. f. pr. Ch. 64. 508.
[25]) Zaunschirm, An. 245. 280.

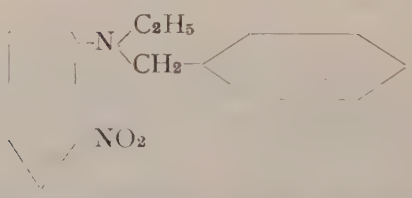
Öl wieder abgeschieden, worauf abermals ausgeäthert wurde. Wiederholt man diesen Prozeß noch einmal, so erhält man das gewünschte ortho Nitroäthylbenzylanilin im analysenreinen Zustand.

Analyse:

0,1806 g Substanz gaben 0,4652 g CO_2 und 0,1051 g H_2O. 0,1843 g Substanz gaben 18,7 ccm N (gemessen bei 21 ° C und 720,5 mm Barometerstand).
$C_{15}H_{16}O_2N_2$ berechnet: C 70,31, H 6,66, N 10,94 %
gefunden: C 70,25, H 6,47, N 10,95 %.

Eigenschaften:

Das ortho Nitroäthylbenzylanilin von der Formel:



stellt ein hell rotbraunes Öl dar, welches selbst in einer Kältemischung nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Das Chlorplatinat desselben fällt beim Versetzen der salzsauren Lösung der ortho Nitrobase mit Platinchlorid als rötlich weißes Pulver aus. Dasselbe ist in Alkohol sehr schwer löslich und kristallisiert daraus in mikroskopischen Kristallen, welche bei 176,5 °C unter Zersetzung schmelzen.

Analyse:

0,0983 g Substanz gaben 0,0207 g Pt.
$(C_{15}H_{16}O_2N_2)_2 . H_2PtCl_6$ berechnet: Pt 21,14 %
gefunden: Pt 21,06 %.

Während sich das Chlorplatinat des im Benzylkern in Ortho-Stellung nitrierten Äthylbenzylanilins durch Wasser und Alkohol zersetzt, findet eine ähnliche Spaltung beim Chlorplatinat des ortho Nitroäthylbenzylanilins, welches also die Nitrogruppe im Anilinrest enthält, nicht statt. Daraus folgt, daß der basische Charakter des Äthylbenzylanilins durch Eintritt einer orthoständigen Nitrogruppe in den Benzylrest mehr geschwächt wird als beim entsprechenden ortho Nitroäthylbenzylanilin.

Versuch, Äthylbenzylamin mit meta Nitrobrombenzol zu kondensieren.

Hierbei verfuhr ich genau nach der beim ortho Nitroäthylbenzylanilin angegebenen Vorschrift, so daß eine eingehende Beschreibung nicht nötig ist. Beim Eingießen des goldgelb gefärbten Rohrinhalts in Wasser schied sich die angewandte Menge meta Nitrobrombenzol in Form gelblich weißer Blättchen ab, welche den für diese Verbindung charakteristischen Schmelzpunkt besaßen.

Eine Kondensation hatte demnach nicht stattgefunden.

Versuche, Äthylbenzylamin mit para Nitrobrombenzol zu kondensieren.

Auch hierbei verfuhr ich zunächst wie oben, konnte aber, wie bei Anwendung von meta Nitrobrombenzol, konstatieren, daß keine Einwirkung stattfindet.

Ich änderte alsdann die Versuchsbedingungen dahin ab, daß ich die beiden Komponenten in Cumollösung unter Erhöhung der Temperatur auf 190 bis 200 ° C im Rohre zwölf Stunden lang erhitzte. Der

dunkelbraun gefärbte Rohrinhalt wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei zuerst Cumol und dann unverändertes para Nitrobrombenzol überging. Zurück blieben nur Spuren eines braunen Öles. Es darf also auch hier mit Bestimmtheit angenommen werden, daß keine Einwirkung im gewünschten Sinn stattgefunden hat.

II. Versuche, den Aminowasserstoff im meta und para Nitroäthylanilin durch die Benzylgruppe zu ersetzen.

Da die oben beschriebenen synthetischen Versuche nur hinsichtlich des ortho Nitroäthylbenzylanilins Erfolg hatten, so versuchte ich auf andere Weise, nämlich durch Ersatz des Aminowasserstoffs im Nitroäthylanilin durch die Benzylgruppe, zu den noch fehlenden meta und para Nitroderivaten des Äthylbenzylanilins zu gelangen. Das Gelingen dieser Reaktion, welche zu dem gewünschten Nitroäthylbenzylanilin führen soll, erscheint im ersten Augenblick unzweifelhaft, und doch konnte ich, trotz mannigfachster Abänderung der Versuchsbedingungen, die Kondensation von para und meta Nitroäthylanilin mit Benzylchlorid nicht zu stande bringen.

Das für meine Versuche nötige meta und para Mononitroäthylanilin erhielt ich durch Nitrierung des Monoäthylalinins nach der Methode von Nölting und Stricker.

Die Kondensation führte ich zuerst mit para Nitroäthylanilin nach der von Kehrmann und Messinger[26]) bei der Herstellung von ortho Nitrobenzylanilin angewendeten Methode aus.

[26]) Kehrmann und Messinger, Journ. f. pr. Ch. [2] **46**. 565.

Nach derselben wird das ortho Nitrobenzylanilin durch bloßes Erhitzen von einem Molekül ortho Nitroanilin mit einem Molekül Benzylchlorid erhalten. Nachdem ich mich überzeugt hatte, daß die gleiche Reaktion sich auch mit para Nitroanilin und Benzylchlorid ausführen läßt, erhitzte ich 3 g para Nitroäthylanilin mit 2,4 g Benzylchlorid im Paraffinbade auf 150° 3/4 Stunden lang. Nach dem Erkalten erstarrte das dunkelbraun gefärbte Produkt fast vollständig kristallinisch und zeigte nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den für das para Nitroäthylanilin charakteristischen Schmelzpunkt von 96° C.

Ebenso resultatlos verlief der Versuch, als ich eine Xylollösung von para Nitroäthylanilin und Benzylchlorid mit Magnesiumoxyd erhitzte.

Ferner konnte bei zweistündigem Erhitzen der alkoholischen Lösung der theoretischen Mengen para Nitroäthylanilin und Benzylchlorid mit Kaliumhydroxyd im Rohre auf 140—150° C keine Einwirkung im gewünschten Sinne erzielt werden.

Der analoge Versuch mit Natriumalkoholat verlief ebenfalls resultatlos.

Eine Abänderung dieses Versuches, indem ich statt Alkohol als Lösungsmittel Xylol verwendete und diese Lösung ohne Kondensationsmittel 3 1/2 Stunden lang im Rohre auf 170—180° C erhitzte, führte ebenfalls nicht zum Ziel.

Das gleiche negative Resultat ergab sich bei den Versuchen mit meta Nitroäthylanilin, bei welchen ich außer den beim para Nitroäthylanilin angewandten Kondensationsmitteln auch noch Bleiazetat als Halogenwasserstoff abspaltendes Mittel erfolglos versuchte.

III. Versuch, den Aminowasserstoff in den drei isomeren Nitrobenzylanilinen durch die Äthylgruppe zu ersetzen.

Auch hier habe ich nur negative Ergebnisse zu verzeichnen.

1 Molekül (d. s. 3 g) ortho Nitrobenzylanilin wurde mit 1 Molekül (d. s. 2,1 g) Jodäthyl in Alkohol gelöst und mit der theoretischen Menge Natriumalkoholat 2 Stunden lang im Rohre auf 140—150° C erhitzt. Der Rohrinhalt schied, nach dem Erkalten in Wasser gegossen, einen festen Körper ab, der den für ortho Nitrobenzylanilin angegebenen Schmelzpunkt, 60° C, zeigte, weshalb eine Kondensation nicht stattgefunden hat.

Mit Natriumacetat und Bleiacetat verliefen die Versuche ebenfalls negativ. Die gleichen Resultate erzielte ich beim meta und para Nitrobenzylanilin.

Versuche, zu para Nitroäthylbenzylanilin durch Oxydation des para Nitrosoäthylbenzylanilins zu gelangen.

Bei der Beschreibung der Eigenschaften des para Nitrosoäthylbenzylanilins habe ich schon auf die leichte Spaltbarkeit desselben durch Oxydationsmittel hingewiesen. Die Neigung, durch oxydative Agentien die Benzylgruppe als Benzaldehyd abzuspalten, ist ein großes Hindernis bei den Versuchen, die Nitrosogruppe in die Nitrogruppe überzuführen.

Als Oxydationsmittel verwandte ich zu diesem Zwecke:

Kaliumpermanganat in saurer Lösung, Bleisuperoxyd, Kaliumpersulfat, Wasserstoffsuperoxyd, Eisenchlorid, salpetrige Säure u. a. Stets trat jedoch der

Geruch nach Benzaldehyd in mehr oder minder starkem Grade auf und aus dem Reaktionsgemisch konnten nur dunkle, gelbgrüne Schmieren isoliert werden, mit welchen weiter nichts anzufangen war.

Zu einem kristallisierten Körper kam ich erst bei dem Versuch, das para Nitrosoäthylbenzylanilin mit verdünnter Salpetersäure zum para Nitroprodukt zu oxydieren. Doch hat bei diesem Prozeß, wie aus den Analysenzahlen zu ersehen ist, neben einer Oxydation auch eine Nitrierung stattgefunden, so daß ein Dinitroprodukt resultierte.

Bei der Herstellung dieses Dinitroäthylbenzylanilins verfuhr ich folgendermaßen:

Para Nitrosoäthylbenzylanilin wird in der zehn- bis zwölffachen Menge Eisessig gelöst und hiezu die berechnete Menge verdünnte Salpetersäure gegeben. Ein Überschuß an letzterer beeinflußt die Reaktion nicht. Nach ganz kurzer Zeit färbt sich die Eisessiglösung tiefrot, herrührend von der Bildung des salpetersaueren Salzes des para Nitrosoprodukts. In einigen Minuten trübt sich das Ganze und die Kristallisation beginnt.

Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Eisessig oder Alkohol kann der Dinitrokörper in reinem Zustand erhalten werden.

Analyse:

0,1995 g Substanz gaben 0,4386 g CO_2 und 0,0933 g H_2O; 0,2264 g Substanz gaben 29,5 ccm N (gemessen bei 18 ° C und 715,5 mm Barometerstand).

$C_{15}H_{15}O_4N_3$ berechnet: C 59,80, H 4,98, N 13,95 %
gefunden: C 59,65, H 5,2, N 14,15 %.

Zum gleichen Dinitrokörper gelangte ich auch beim Versuch, Äthylbenzylanilin, in wenig Eisessig gelöst, mit rauchender Salpetersäure zu nitrieren.

Diese Nitrierung führte ich in der Weise aus, daß ich 5 g Äthylbenzylanilin in der vierfachen Menge Eisessig löste und bei gewöhnlicher Temperatur die berechnete rauchende Salpetersäure, in wenig Eisessig gelöst, hinzufügte. Die gelblich gefärbte Lösung nahm beim Stehen über Nacht eine dunklere Farbe an und aus derselben schieden sich derbe, gelbe Kristalle ab, welche nach den Analysenresultaten ein Dinitroäthylbenzylanilin vorstellen. Durch den Schmelzpunkt konnte die Identität mit dem aus para Nitrosoäthylbenzylanilin mit verdünnter Salpetersäure erhaltenen Dinitroprodukt erwiesen werden.

Analyse:

0,1825 g Substanz gaben 0,3988 g CO_2 und 0,0862 g H_2O; 0,1958 g Substanz gaben 25,5 ccm N (gemessen bei 20 ° C und 723 mm Barometerstand). $C_{15}H_{15}O_4N_3$ berechnet: C 59,8, H 4,98, N 13,95 %
gefunden: C 59,56, H 5,25, N 14,16 %.

Eigenschaften:

Das Dinitroäthylbenzylanilin kristallisiert aus Alkohol in dunkelgelben Rhomben, welche unter vorausgehendem Erweichen bei 71 ° C schmelzen. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist es etwas schwerer löslich als die oben erwähnten Mononitroderivate des Äthylbenzylanilins. Der basische Charakter ist beim Dinitroäthylbenzylanilin vollkommen verschwunden.

Nitrierung des Äthylbenzylanilins mit rauchender Salpetersäure in der 30fachen Menge Eisessig.

Da die oben angegebenen Methoden, das para Nitroäthylbenzylanilin zu erhalten, stets negative Resultate ergaben, so versuchte ich zum Schluß noch die

von Matzudaira[27]) beim Dibenzylanilin mit Erfolg angewendete Nitrierungsmethode.

Matzudaira nietrierte Dibenzylanilin, in der 25—30fachen Menge Eisessig gelöst, mit der berechneten Menge rauchender Salpetersäure. Aus der Eisessiglösung kristallisierte nach einigem Stehen das para Nitrodibenzylanilin in Form gelber Nadeln mit blauem Flächenschimmer.

Ich verfuhr beim Nitrieren des Äthylbenzylanilins analog, erhielt aber selbst nach tagelangem Stehen keine Kristallisation des erwünschten para Nitrokörpers. Ich destillierte nun den Eisessig im Wasserdampfstrom ab und erhielt auf diese Weise als Rückstand eine dunkle, ölige Masse, welche nach einigen Wochen zum kleinen Teil kristallinisch erstarrte. Durch Aufstreichen derselben auf Tonscherben konnte das Produkt vom größten Teil der Schmieren getrennt werden und lieferte nun beim Umkristallisieren aus Chloroform-Petroläther schöne, dunkelgelbe Prismen mit blauem Flächenschimmer, deren Analyse die folgenden Resultate ergab:

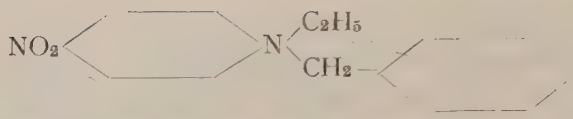
Analyse:

0,1742 g Substanz gaben 0,4474 g CO_2 und 0,1019 g H_2O; 0,2311 g Substanz gaben 23,3 ccm N (gemessen bei 17,5 ° C und 719 mm Barometerstand).

$C_{15}H_{16}O_2N_2$ berechnet: C 70,31, H 6,25, N 10,94 %
gefunden: C 70,06, H 6,5, N 11,03 %.

Da nach diesen Analysenresultaten ein Mononitrokörper vorlag, welcher mit den bereits beschriebenen nicht identisch ist, so war es nach den Ergebnissen Matzudairas kaum mehr zweifelhaft, daß derselbe das para Nitroäthylbenzylanilin von der Form:

[27]) Matzudaira, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**. 1613.



sein würde. In der Tat gab das aus dem Nitroprodukt dargestellte Amidoäthylbenzylanilin in charakteristischer Weise die Methylenblaureaktion; der Eintritt der Nitrogruppe in die Para-Stellung des Phenylrestes des Äthylbenzylanilins ist daher mit Sicherheit erwiesen.

Eigenschaften:

Das para Nitroäthylbenzylanilin bildet, aus Alkohol umkristallisiert, dunkelgelbe Kristalle mit blauem Flächenschimmer, welche unter vorhergehendem Erweichen bei 63 ° C schmelzen. Es zeigt analog dem para Dibenzylanilin keine basischen Eigenschaften mehr.

III. Teil.

Reduktionsversuche mit den im Benzylrest nitrierten Mononitrokörpern.

In der Einleitung habe ich schon ein Patent der Farbenfabriken vorm. Bayer & Co. in Elberfeld aufgeführt, welches unter anderem auch die Darstellung von Nitro- bezw. Amidoderivaten des Äthylbenzylanilins zum Gegenstand hat. In demselben ist darauf hingewiesen, daß die Reduktion des aus Nitrobenzylchlorid und Monoäthylanilin erhaltenen Nitrobenzyläthylanilins mit Zinn und Salzsäure nicht glatt verläuft, sondern Spaltung in Monoäthylanilin einerseits und Toluidin andererseits stattfindet.

Um diese Spaltung zu umgehen, änderte obige Firma die Darstellung des Amidobenzyläthylanilins dahin ab, daß sie Kondensation und Reduktion in einem Prozeß vereinigte. Zu dem Ende soll man nach der Patentvorschrift 25 kg Nitrobenzylchlorid in 75 kg Monoäthylanilin lösen und dann die Masse unter kräftiger Rührung in einen Reduktionsapparat einlaufen lassen, in dem 20 kg Eisenspäne mit 20 kg Salzsäure und 50 kg Wasser durch Dampf schwach erwärmt sind. Zweckmäßig ist es dabei, wenn ein Teil des Monoäthylanilins (20 bis 25 kg) vorher in den Reduktionsapparat gebracht wird. Die Reduktion geht unter Säurebindung vor sich und wird schließlich, wenn notwendig, durch Einleiten von Dampf vollendet. Sie ist beendet, wenn eine ammoniakalisch gemachte Probe

nicht mehr gelb gefärbt erscheint und diese Probe sich klar und ohne Gelbfärbung in verdünnter Salzsäure löst.

50 kg Monoäthylanilin können von der ganzen Masse durch Sprit ersetzt werden, dann geht die Reduktion bei der Siedetemperatur dieses Körpers — 80 ° C — vollständig vor sich und man hat alsdann viel weniger Anilin abzutreiben und erhält reineres Produkt. Nach beendigter Reduktion macht man die Masse mit Ammoniak oder Soda alkalisch und filtriert den Eisenschlamm ab. Das so erhaltene Amidobenzyläthylanilin wird vom Monoäthylanilin durch Wasserdampfdestillation getrennt.

Da mir trotz wiederholter Versuche die Darstellung dieser Amidokörper nach obiger Vorschrift nicht gelang und ich ebenfalls konstatiert hatte, daß bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure Spaltung eintritt, so versuchte ich nunmehr mit Hilfe anderer Reduktionsmittel zum Ziele zu kommen. Doch auch in diesen Fällen konnte die Spaltung nicht vermieden werden, ob ich nun saure Reduktionsmittel (Zink oder Eisen und verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure oder Essigsäure), alkalische Reduktionsmittel (Ammonium- und Natriumsulfid, Phenylhydrazin) oder neutrale Reduktionsmittel (aktiviertes Aluminium) anwendete. Im letzteren Falle erfolgte die Reduktion, wie dies ja auch der Regel entspricht, nur bis zur Azoxy- bezw. Azoverbindung.

Ich bin deshalb zur Überzeugung gekommen, daß die Reduktion dieser im Benzylrest nitrierten Äthylbenzylaniline ohne Spaltung nicht auszuführen ist.

Von den durch Reduktion aus diesen Nitrokörpern erhaltenen Basengemischen konnten durch Wasserdampfdestillation die Spaltungsprodukte abgetrieben

werden. Die zurückbleibenden, braunschwarz gefärbten Schmieren, welche die gewünschten Amidokörper vorstellen sollten, konnte ich durch keine Mittel in kristallisierte Derivate überführen, weshalb ich von einer näheren Untersuchung absah.

Bei der Untersuchung der Spaltprodukte, die nach dem Patent der Vereinigten Farbwerke vorm. Bayer & Co. in Elberfeld aus Monoäthylanilin und dem entsprechenden Toluidin bestehen sollten, konnte ich auffallenderweise nach der Hinsbergschen Methode nur eine sekundäre Base nachweisen.

Ich führte diese Untersuchung in der Weise aus, daß ich die Spaltungsprodukte mit zehnprozentiger Natronlauge und überschüssigem Benzolsulfochlorid schüttelte, bis nach schwachem Erwärmen der Geruch nach Benzolsulfochlorid verschwunden war. Das sich abscheidende dicke Öl wurde durch Ausäthern von der alkalischen Flüssigkeit getrennt und der ätherische Auszug mit verdünnter Salzsäure geschüttelt. Letzteres hatte den Zweck, eventuell vorhandene, unverändert gebliebene, tertiäre Basen vom disubstituierten Benzolsulfamid zu trennen. Da jedoch die Salzsäure aus dem ätherischen Auszug nichts aufnahm, so war die Anwesenheit einer tertiären Base ausgeschlossen. Beim Stehenlassen der ätherischen Lösung hinterblieb das disubstituierte Benzolsulfamid in Form eines hellbraun gefärbten, nicht kristallisierfähigen Öles, welches der sekundären Base entspricht.

Durch Versetzen der alkalischen Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure fand keine Abscheidung statt, weshalb eine primäre Base in den Spaltungsprodukten nicht auftritt.

Da ich bei der Reduktion des aus ortho Nitrobrombenzol und Äthylbenzylamin erhaltenen ortho Nitroäthylbenzylanilins keine charakterisierbare Base

erhielt und ich den Reduktionsversuch des nach Matzudaira erhaltenen, im Phenylrest nitrierten para Nitroäthylbenzylanilin wegen zu geringer Ausbeute nicht ausführen konnte, so blieb mir nur noch übrig, zu versuchen, die para Nitrosoverbindung durch reduzierende Agentien in die para Amidoverbindung überzuführen. Nur in diesem Falle ist es mir gelungen, eine wohl charakterisierbare Base zu erhalten.

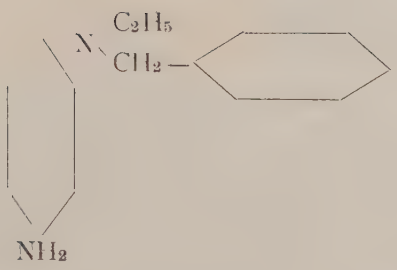
Reduktion des para Nitrosoäthylbenzylanilins.

Bei der Reduktion des para Nitrosoäthylbenzylanilins zu para Amidoäthylbenzylanilin empfiehlt es sich, am besten verdünnte Schwefelsäure und Zinkstaub zu verwenden; Reduktionsgemische, deren sauerer Bestandteil Salzsäure ist, sind unbrauchbar. Der Grund hiefür liegt in der leichten Zersetzbarkeit des para Nitrosoäthylbenzylanilins durch Salzsäure unter Abspaltung von Benzaldehyd, was ich bereits bei der para Nitrosoverbindung erwähnte.

Behufs Reduktion des para Nitrosoäthylbenzylanilins wurden 20 g desselben in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure (16 %) auf dem Wasserbade gelöst, die Lösung erkalten gelassen und unter fortgesetztem Rühren und Kühlen in kleinen Portionen zirka 20 g Zinkstaub bis zur Entfärbung eingetragen. Nach dem Abfiltrieren des überschüssigen Zinkstaubes wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und die freiwerdende Base nach dem Erkalten ausgeäthert.

Eigenschaften:

Das para Amidoäthylbenzylanilin von der Form:



stellt ein fast farbloses, dickes Öl vor, welches unter 21 mm Druck bei 225 ° C unzersetzt siedet. An der Luft oxydiert es sich leicht unter Braunfärbung. Setzt man zur Lösung des salzsaueren Salzes dieser para Amidobase Schwefelwasserstoffwasser und einige Tropfen Ferrichloridlösung, so findet Blaufärbung statt unter Bildung eines dem Methylenblau analog zusammengesetzten Thiazinfarbstoffes, der, wie schon oben erwähnt, als Thiocarmin R technische Verwendung fand.

Analyse:

0,1638 g Substanz gaben 0,4772 g CO_2 und 0,1213 g H_2O; 0,2505 g Substanz gaben 30,8 ccm N (gemessen bei 18 ° C und 727 mm Barometerstand).

$C_{15}H_{15}N_2$ berechnet: C 79,64, H 7,97, N 12,83 %
gefunden: C 79,45, H 8,22, N 13,16 %.

Salze des para Amidoäthylbenzylanilins.

Das salzsauere Salz des para Amidoäthylbenzylanilins scheidet sich beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base in Form eines weißen, sehr hygroskopischen Niederschlages ab.

Die Bildung eines Platinchloriddoppelsalzes konnte nicht erzielt werden, da bei Zugabe von Platinchlorid zur salzsaueren Lösung des para

Amidoäthylbenzylanilins sofort Oxydation des Amidokörpers stattfindet.

Das Oxalat läßt sich leicht durch Versetzen der alkoholischen Lösung der Base mit einer absolut alkoholischen Auflösung wasserfreier Oxalsäure als weißes, kristallinisches Pulver erhalten. Aus Alkohol umkristallisiert zeigt dasselbe den Schmelzpunkt von 168—169 ° C. Das Oxalat ist auch in kochendem Wasser löslich und kristallisiert daraus in Nadeln, die zu dicken Büscheln vereinigt sind.

Analyse:

0,1501 g Substanz gaben 0,3544 g CO_2 und 0,0871 g H_2O; 0,1298 g Substanz gaben 11,3 ccm N (gemessen bei 20 ° C und 711,5 mm Barometerstand).
$C_{15}H_{18}N_2 . H_2C_2O_4$ berechnet: C 64,55, H 6,3, N 8,87 %
gefunden: C 64,4, H 6,44, N 9,29 %.

Die Benzoylverbindung läßt sich sehr leicht nach der Schotten-Baumannschen Reaktion erhalten; dieselbe kristallisiert in Nadeln vom Schmelzpunkt 131,5 ° C.

Analyse:

0,1273 g Substanz gaben 0,3722 g CO_2 und 0,0785 g H_2O; 0,1718 g Substanz gaben 14,8 ccm N (gemessen bei 21 ° C und 713 mm Barometerstand).
$C_{22}H_{22}N_2O$ berechnet: C 80,00, H 6,66, N 8,5 %
gefunden: C 79,74, H 6,9, N 9,1 %.

Die Acetylverbindung stellte ich durch Kochen von para Amidoäthylbenzylanilin mit Essigsäureanhydrid dar. Dieselbe kristallisiert aus Alkohol ebenfalls in Nadeln vom Schmelzpunkt 111 ° C.

Analyse:

0,1834 g Substanz gaben 0,4589 g CO_2 und

0,1262 g H_2O; 0,1562 g Substanz gaben 15,6 ccm N (gemessen bei 19 ° C und 722 mm Barometerstand).

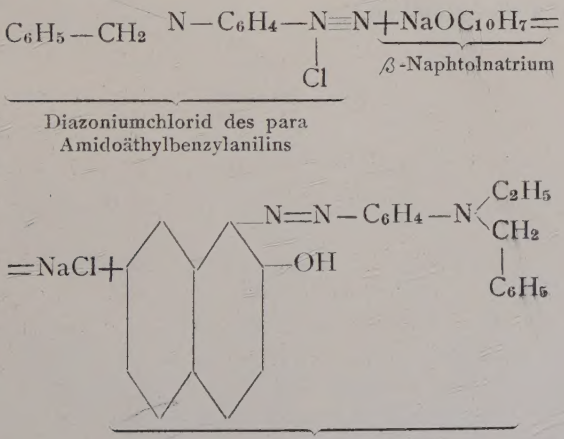
$C_{17}H_{20}ON_2$ berechnet: C 76,12, H 7,46, N 10,44 %
gefunden: C 75,88, H 7,65, N 10,89 %.

Mit Phenylsenföl gibt die para Amidobase einen derbkristallisierten Äthylbenzylamidodiphenylthioharnstoff vom Schmelzpunkt 149 ° C.

Zum Schlusse möchte ich noch einen Azofarbstoff erwähnen, der durch Kuppelung des Diazoniumchlorids des para Amidoäthylbenzylanilins mit alkalischer β-Naphtollösung erhalten wurde.

Derselbe stellte ein grünschillerndes Pulver dar, welches durch öfteres Umkristallisieren aus Aceton oder Essigsäureäthylester in großen, schwarzen Kristallen erhalten wurde, die im auffallenden Lichte starken, grünen Flächenschimmer zeigten, im durchfallenden Lichte dagegen rot erschienen. Der Schmelzpunkt lag konstant bei 135,5 ° C.

Nach der allgemeinen Regel sollte nun dieser Farbstoff nach folgendem Schema entstanden sein:



Auffallenderweise erhielt ich jedoch bei der Analyse folgende ganz anormale Ergebnisse:

Analyse:

0,1762 g Substanz gaben 0,5108 g CO_2 und 0,1077 g H_2O.

0,1758 g Substanz gaben 0,5103 g CO_2 und 0,1133 g H_2O.

0,1681 g Substanz gaben 17,5 ccm N (gemessen bei 24,5 ° C und 714 mm Barometerstand).

0,2062 g Substanz gaben 20,7 ccm N (gemessen bei 17,5 ° C und 716 mm Barometerstand).

$C_{25}H_{23}ON_3$ berechnet: C 76,11, H 6,04, N 11,03 %
gefunden: C 79,06, H 6,8, N 10,92 % I
C 79,17, H 7,1, N 10,93 % II.

Wie diese Unregelmäßigkeit zu erklären ist, vermag ich nicht zu sagen, da mir eine nähere Untersuchung des erhaltenen Farbstoffes aus Mangel an Zeit nicht mehr möglich war. Eine Zurückführung der abweichenden Analysenergebnisse auf mangelnde Reinheit des erhaltenen Produktes ist aber nach dem Aussehen und konstanten Schmelzen desselben jedenfalls nicht wahrscheinlich.